

MgO飽和CaO-MgO-FeO-SiO₂系スラグと溶鉄間の硫黄および酸素の分配平衡

その他（別言語等） のタイトル	Sulphur and Oxygen Equilibria between Liquid Iron and CaO-MgO-FeO-SiO ₂ Slag Saturated with MgO
著者	曹 定, 今井 一博, 片山 博
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	36
ページ	305-316
発行年	1986-11-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/1117

MgO 飽和 CaO–MgO–Fe_tO–SiO₂ 系スラグと 溶鉄間の硫黄および酸素の分配平衡

曹 定*・今 井 一 博**・片 山 博

Sulphur and Oxygen Equilibria between Liquid Iron and CaO–MgO–Fe_tO–SiO₂ Slag Saturated with MgO

Ting TSAO, Kazuhiro IMAI and Hiroshi G. KATAYAMA

Abstract

A study has been made of the distribution equilibria between liquid iron and CaO–MgO–Fe_tO–SiO₂ slag saturated with MgO at 1600°C. The sulphide capacity C_S , the distribution ratio L_S of sulphur, the oxygen content [% O] of liquid iron and the activity coefficient γ_{FeO} of Fe_tO were determined as functions of slag composition and theoretical optical basicity Λ . The main equations obtained are as follows:

$$\log C_S = 2.28 (N_{CaO} + 1.9 N_{FeO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - 2.91$$

$$\log C_S = 1.06 \log N_{FeO} + 11.29 \Lambda - 8.71$$

$$\log L_S = 2.25 (N_{CaO} + 1.9 N_{FeO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - \log [\% O] - 2.02$$

$$\log [\% O] = 0.736 \log N_{FeO} + 1.82 \Lambda - 1.54$$

$$\log \gamma_{FeO} = -0.28 \log N_{FeO} + 1.86 \Lambda - 0.93$$

The validity and applicability of these equations have been discussed in comparison with the data reported by the other investigators.

1. 緒 言

溶鉄–スラグ間の硫黄および酸素の分配は、製鋼過程において極めて重要な反応であり、その分配平衡についても従来より数多くの研究がなされてきた。ところが、最近の製鋼法においては炉ライニングの保護を目的として、MgO 系造滓材を添加し MgO 飽和に近いスラグを用いるようになってきたため、新たにスラグ中への MgO の飽和溶解度や MgO 飽和スラグと溶鉄間の諸成分の分配平衡の測定が必要となり、硫黄および酸素の分配平衡についても 2, 3 の研究結果がすでに報告されている。^{1)~3)}しかし、それらの研究においては試料容器のマグネシアるつばの溶損を防止するためスラグの Fe_tO の濃度範囲を高めており、実操業上重要な (Fe_tO) < 20% のスラグについての測定データは非常に少ない。

* 中国船舶工業公司武漢鍛造所

** SMK (株)

そこで本研究では、4～20% Fe_2O_3 の MgO 飽和 $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間の硫黄および酸素の分配平衡を1600℃において測定し、Sulphide capacity および酸素の平衡分配のスラグ組成依存式を導き出した。また、従来の研究結果と比較、検討することにより、本研究で得られた各実験式の妥当性および適用範囲を明らかにした。

2. 実験方法

メタル試料は電解鉄と FeS から、あらかじめ Ar 雰囲気中で高周波誘導炉により溶製した0.12% Sの合金である。スラグは特級試薬の MgO , CaCO_3 , Fe_2O_3 および石英ガラス碎片から溶製した4種類の母スラグを配合し組成を変化させた。各母スラグの組成（作製時の成分酸化物の配合割合）を表-1に示す。母スラグ1および2は CaCO_3 , MgO および SiO_2 の所定比混合物を高周波誘導炉により黒鉛るつば中で溶解したものである。母スラグ3は、まず CaCO_3 と Fe_2O_3 の所定比混合物をマッフル炉により1100℃に加熱して CO_2 ガスを除去し、ついで Ni るつばに移し1000℃において CO-CO_2 混合ガス（1：1）中で Fe_2O_3 を還元したのち、1350℃で溶融して作製した。母スラグ4は母スラグ3と同じように Fe_2O_3 を FeO に還元後溶融したものである。

表-1 母スラグの組成（成分酸化物の配合割合）（%）

No.	CaO	SiO ₂	MgO	FeO
1	55	45	—	—
2	10	60	30	—
3	70	—	—	30
4	—	70	—	30

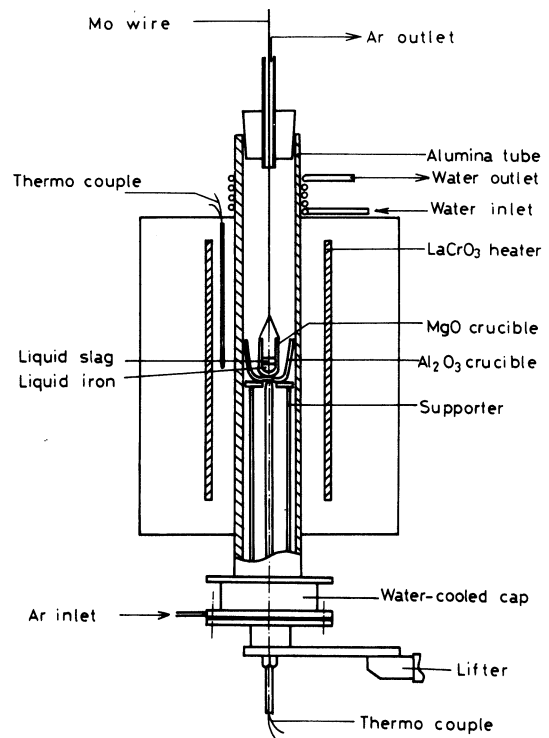


図-1 実験装置

溶解実験には図-1に示すセラマックス炉を用いた。反応管は内径50mmの高純度焼結アルミナ管である。炉温は LaCrO_3 製発熱体と反応管の中間に挿入した $\text{Pt-40\% Rh/Pt-20\% Rh}$ 熱電対により検出し、PID 自動温度調節計により実験温度の±2℃に制御した。試料の温度は反応管下

部よりアルミナ製保護るつば底に接するように挿入した Pt–40% Rh/Pt–20% Rh 熱電対を用いて測定するとともに、時々反応管上部から試料るつば内に同種の熱電対を挿入して測定し補正した。溶解温度は1600℃とし、溶解実験中は市販の Ar ガスを NaOH, シリカゲル, P₂O₅ の各洗浄系を通して精製したのち反応管の底部から上方に向け200Ncc/min で流した。

メタル試料25 g とスラグ試料7 g を電融マグネシアるつば（内径21mm, 高さ45mm）に入れ、反応管の上端に Mo 線で吊り上げた。ついで精製 Ar ガスを流し反応管内を Ar 雰囲気としたのち、試料るつばを徐々に降下し保護るつば内に静置した。実験温度に3.5時間保持したのち試料を速やかに吊り上げ、るつばの底部を水中に浸して急冷した。なお、沈ら¹⁾²⁾ は本実験とほとんど同じ条件で MgO を含まない CaO–Fe₂O–SiO₂ 系スラグを初期スラグとして用い、るつばからスラグ中への MgO の溶解およびスラグ–メタル間の諸反応は3時間以上で平衡に到達すると報告しており、また本実験では飽和溶解度の約半分の MgO を含む初期スラグを用いたので、上記の保持時間で十分に平衡に到達したものと推定される。

急冷した試料はるつばとの接触面およびメタルとスラグの接触面を削りとったのち、それぞれを粉砕し分析に供した。メタル中の硫黄および酸素は JIS 法にしたがって分析した。また、スラグ中の全成分の分析は通常分析法⁴⁾ に準じて行った。

3. 実験結果および考察

1600℃の平衡溶解実験において得られたメタルおよびスラグ試料の化学組成を表-2に示す。

3.1 CaO–MgO–Fe₂O–SiO₂ 系スラグの MgO 飽和溶解度

図-2 は表-2 の分析結果に基づき (% Fe₂O) + (% CaO) + (% SiO₂) = 100% に換算した3元組成図上に MgO の飽和溶解度をプロットしたものである*。図中の一点鎖線は Osborn ら⁵⁾ による等 MgO 飽和溶解度線であり、破線は沈ら¹⁾ が本実験と同じ条件で求めた Fe₂O 高濃度域における等 MgO 飽和溶解度線であるが、いずれもほぼ直線的に変化している。本研究の結果はこれら両者の延長線上にあり、良く一致している。これより MgO の飽和溶解度は (% Fe₂O) が一定では (% SiO₂) が多いほど大きくなり、また (% CaO)/(% SiO₃) 比が一定では (% Fe₂O) の増加によりわずかに減少する。

3.2 硫黄の分配平衡

3.2.1 脱硫反応と Sulphide capacity

メタル–スラグ間の硫黄の分配反応および平衡定数はそれぞれ(1),(2)式で表わすことができる。

*本研究では、(% Fe₂O) は (% FeO) + 1.35 (% Fe₂O₃)、N_{FeO} は N_{FeO} + 3 N_{Fe₂O₃} として求めた。

表-2 メタルおよびスラグの平衡組成 (%)

No.	Metal		Slag					
	S	O	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	S
A 1	0.096	0.036	4.97	0.06	36.84	30.45	26.12	0.038
A 2	0.112	0.060	8.82	0.16	35.76	27.70	25.61	0.029
A 3	0.118	0.087	12.76	0.98	34.00	26.83	22.54	0.032
A 4	0.120	0.112	16.99	1.05	32.16	25.09	22.31	0.036
B 1	0.123	0.036	3.72	0.37	35.96	36.94	22.37	0.052
B 2	0.128	0.063	7.73	0.47	35.00	34.41	22.30	0.051
B 3	0.128	0.082	11.68	1.07	33.27	30.01	21.33	0.053
C 1	0.120	0.055	5.89	0	35.10	37.06	18.19	0.051
C 2	0.117	0.064	8.59	0.12	34.45	34.72	20.73	0.048
C 3	0.115	0.089	12.25	0.44	31.95	33.02	19.97	0.047
C 4	0.115	0.114	15.74	1.64	31.50	31.18	19.56	0.046
D 1	0.124	0.040	4.02	0	35.12	41.38	16.81	0.057
D 2	0.123	0.082	10.54	1.55	34.54	36.84	15.46	0.054
D 3	0.122	0.106	14.96	2.26	32.30	34.83	13.76	0.053
E 1	0.085	0.059	5.02	0.73	33.11	47.79	13.07	0.047
E 2	0.089	0.079	9.03	0.48	33.16	42.59	13.26	0.055
E 3	0.094	0.097	13.11	1.07	31.55	39.82	13.52	0.071
E 4	0.097	0.114	18.28	2.49	27.24	35.06	16.73	0.075

$$[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O] \quad (1)$$

$$K_1 = a_{S^{2-}} \cdot a_O / a_{O^{2-}} \cdot a_S \quad (2)$$

ここで、 a_S , a_O はメタル中の硫黄と酸素の活量であり、 $a_{S^{2-}}$, $a_{O^{2-}}$ はスラグ中の硫黄および酸素イオンの活量である。上式により硫黄の分配比は(3)式で表わされ、温度、スラグ組成、酸素ポテン

シャルおよびメタル中の硫黄の活量係数などにより決定される複雑な関数である。

$$L_S \equiv (\% S)/[\% S] = K_1 \cdot a_{O^{2-}} \cdot f_S / a_O \cdot f_{S^{2-}} \quad (3)$$

ここで, $[\% S]$ および f_S はメタル相の硫黄の wt % および活量係数であり, $(\% S)$ および $f_{S^{2-}}$ はスラグ相の硫黄イオンの wt % および活量係数である。

K_1 , $f_{S^{2-}}$ は測定することができないので, その困難を回避するために Sulphide capacity (C_S) を用いて考察することとする。

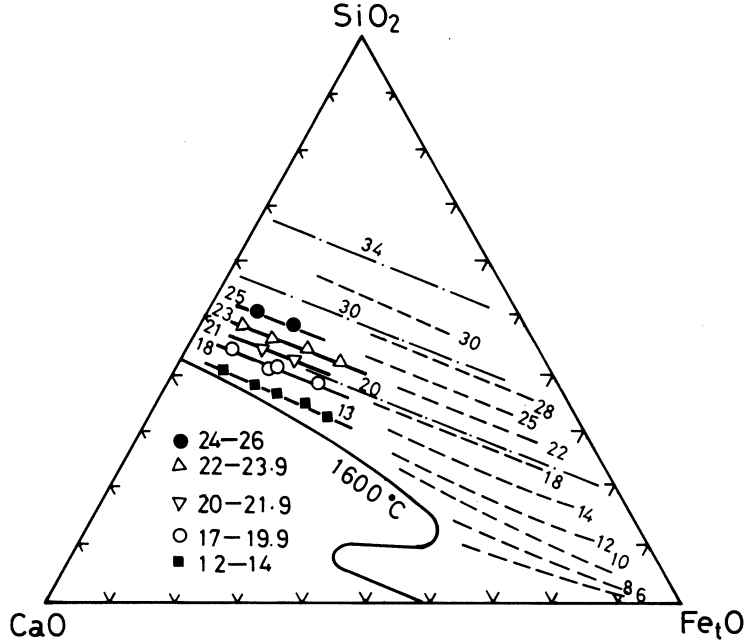


図-2 CaO-MgO-Fe_tO-SiO₂系スラグ中へのMgOの溶解度(1600°C)

C_S は(4)式の反応に基づき(6)式により定義される。



$$K_4 = a_{S^{2-}} \cdot P_{O_2}^{1/2} / a_{O^{2-}} \cdot P_{S_2}^{1/2} \quad (5)$$

$$C_S \equiv (\% S) \cdot P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2} = K_4 \cdot a_{O^{2-}} / f_{S^{2-}} \quad (6)$$

ここで, K_4 は(4)式の反応の平衡定数であり, 温度のみの関係である。一方, $a_{O^{2-}}$, $f_{S^{2-}}$ は温度およびスラグ組成の関数であり, したがって C_S も温度およびスラグ組成の関数になる。

C_S の値は次の反応(7), (9)の平衡定数^{(6) (7)}とメタル中の各成分の相互作用助係数^{(8) ~ (10)}を用いて計算することができる。



$$\log K_7 = \log a_O / P_{O_2}^{1/2} = 6120/T + 0.151^{(6)} \quad (8)$$



$$\log K_9 = \log a_S / P_{S_2}^{1/2} = 7056/T - 1.224^{(7)} \quad (10)$$

(8), (10)式を(6)式に代入すると次式が得られる。

$$\log C_S = \log (\% S) \cdot a_O / a_S + 936/T - 1.375 \quad (11)$$

ここで, $a_O = f_O \cdot [\% O]$, $\log f_O = e_O^{(0)} \cdot [\% O] + e_O^{(S)} \cdot [\% S]$, $a_S = f_S \cdot [\% S]$, $\log f_S = e_S^{(S)} \cdot [\% S]$

+ $e_S^{(O)} \cdot [\% O]$ であり, 相互作用助係数 $e_i^{(j)}$ は次の値を用いた。

$$e_O^{(O)} = -1750/T + 0.76^{(8)}, e_O^{(S)} = -0.12^{(9)}, e_S^{(S)} = -0.0282^{(7)}, e_S^{(O)} = -0.27^{(10)}$$

3.2.2 Sulphide capacity とスラグ組成との関係

図-2 に示されるように $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O-SiO}_2$ 系スラグでは, CaO と SiO_2 の濃度比が一定の場合 MgO のスラグ中への溶解度はほとんど変化しない。そこで, 初めにモル分率基準の塩基度 ($N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}$) をスラグ組成の一つのパラメータとして用い, C_S との関係を検討した。その結果は

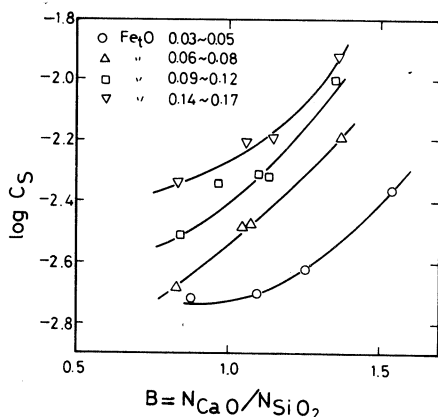


図-3 $\log C_S$ と $N_{\text{CaO}}/N_{\text{SiO}_2}$ の関係

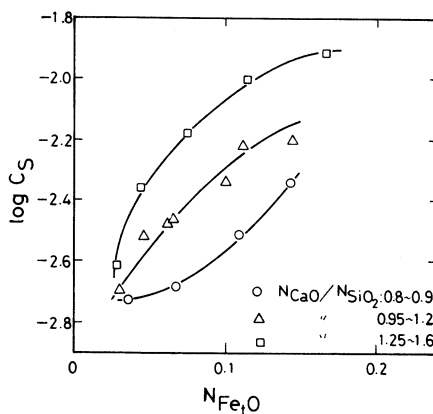


図-4 $\log C_S$ と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の関係

図-3 に示されるように, $\log C_S$ は $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ が一定範囲では塩基度が高くなるほど増大する。また図-4 において, 塩基度一定では $\log C_S$ は $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の増加とともに増大する。

上述のように, $\log C_S$ はスラグの塩基度のみならず $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ によっても変化する, すべてのスラグ成分の影響を包含した関係式を導くこととし, 次の一般式にしたがって解析した。

$$\log C_S = A \sum K_i \cdot N_i + B \quad (12)$$

ここで, A, B は定数であり, K_i および N_i はスラグ中の各成分のライム当量係数およびモル分率である。試行錯誤法により最も高い相関を示す各成分のライム当量係数を求めた結果, $K_{\text{Fe}_2\text{O}} = 1.9$, $K_{\text{MgO}} = 0.1$ および $K_{\text{SiO}_2} = -1.0$ の各値が得られた。次に, これらの係数値を用いて最少二乗法により, $\log C_S$ とスラグのライム当量の総和との関係式として次式を導いた。

$$\log C_S = 2.28 (N_{\text{CaO}} + 1.9 N_{\text{Fe}_2\text{O}} + 0.1 N_{\text{MgO}} - N_{\text{SiO}_2}) - 2.91 \quad (13)$$

上式にしたがって実験データをプロットした結果を図-5 に示す。相関係数 $R = 0.96$, 標準偏差 $\sigma = 0.06$ であり, 比較的良好な直線関係が成立する。

(13式)についてスラグ中の各成分のライム当量係数を検討すると, MgO は弱い塩基性成分であり, C_S に及ぼす影響は非常に小さいことがわかる。なお, 本研究で得られた K_{MgO} は前報¹¹⁾の $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグ ($\text{SiO}_2 < 20 \text{ wt } \%$) についての K_{MgO} と全く同じ値である。一方 $K_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は非常に高い値を示したが, この原因は後述のように Fe_2O が塩基性成分としての作用に加

えて、酸素ポテンシャルに及ぼす影響も大きい
ためと考えられる。

3.2.3 Sulphide capacity と理論的光学塩基 度との関係

Duffy ら¹²⁾¹³⁾により提案されたスラグの理論
的光学塩基度(Λ)と $\log C_S$ との間には良好な
相関関係の成立つことが報告³⁾¹³⁾¹⁴⁾されている
が、Fe₂O を含むスラグ系に適用した報告は少
ない³⁾。

Duffy ら¹²⁾¹³⁾は Λ を(14)式で定義した。

$$\Lambda = \sum x_i / f_i \quad (14)$$

ここで、 x_i はスラグ中の各成分の等価陽イオン分率であり、 $1/f_i$ は各酸化物成分の純粋状態にお
ける光学塩基度である。 f_i はプローブイオンとして Pb²⁺ 等を添加して紫外線領域における振動
のずれを測定して求めることができ、また Pauling の電気陰性度(χ)¹⁵⁾¹⁶⁾との間に次の関係が成
立つことが実証されている。¹²⁾¹³⁾

$$f_i = 1.36 (\chi_i - 0.26)$$

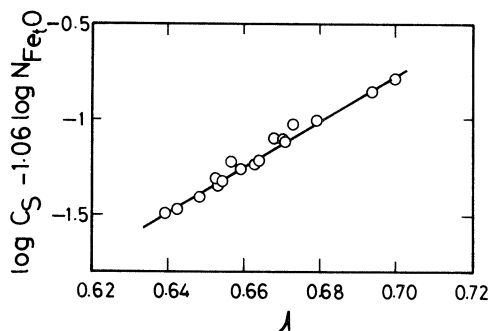


図-6 $\log C_S$ と理論的光学塩基度との関係

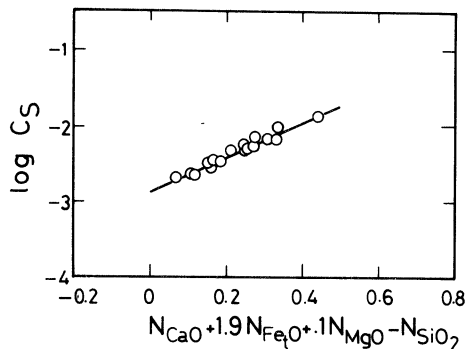


図-5 $\log C_S$ とライム当量総和の関係

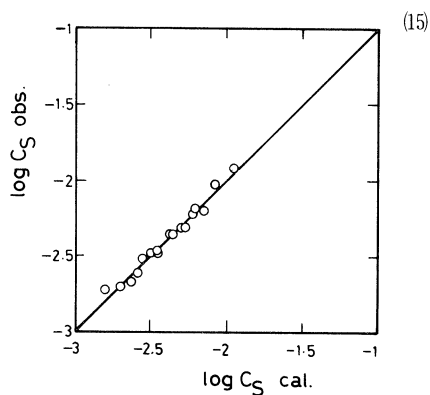


図-7 $\log C_S$ の測定値と(18)式による
計算値との比較

初めに、 $\log C_S$ と Λ との関係を検討したが、十分な相関関係が成立しなかった。この原因は前
述のように酸化鉄の硫黄の分配平衡に及ぼす影響が大きいためと考えられたので、 Λ と $\log N_{Fe_2O}$
項を含む実験式を導き出すこととし、偏回帰法により次式を得た。

$$\log C_S = 1.06 \log N_{Fe_2O} + 11.29 \Lambda - 8.71 \quad (16)$$

($\log C_S - 1.06 \log N_{Fe_2O}$) と Λ との関係をプロットすると図-6 のようであり、良好な相関関係が
成立する ($R = 0.96$, $\sigma = 0.048$)。

3.2.4 理論的光学塩基度とライム当量との関係

前報¹⁴⁾において、低 FeO の CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグでは理論的光学塩基度とライム当量の総和との間に高い相関関係が成立つことが示された。しかし本研究のスラグ系では $\log C_S$ と Λ との間には相関関係が認められず、(16)式のように Fe_tO 濃度の影響も大きいことが明らかにされた。これは Fe_tO が塩基性成分としての作用よりも酸素ポテンシャルに及ぼす影響の方が大きいと考えられたので、(13)式のライム当量から N_{FeO} の項を除いて Λ と $(N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2})$ との間の関係を検討した結果、次式が得られた。

$$\Lambda = 0.219 (N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) + 0.65 \quad (17)$$

この式は $\sigma = 0.005$ であり非常に高い相関関係を有する。加えて各酸化物成分のライム当量係数は前報¹⁴⁾の値と同じであり、また勾配および切片も近似する。この結果は Fe_tO を除いた各酸化物成分のライム当量の和をスラグ塩基度の一種の尺度として使用可能であることを示すものである。そこで改めて $\log C_S$ と $\log N_{FeO}$ および $(N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2})$ との間の関係を検討し、次式を導き出した。

$$\log C_S = 0.816 \log N_{FeO} + 2.37 (N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - 1.626 \quad (18)$$

(18)式にしたがって計算した $\log C_S$ 値と(11)式により求めた測定値との比較を図-7に示す。 R および σ はそれぞれ 0.98, 0.047 であり、(13)式を用いた場合より良好な相関関係を示す。

3.2.5 硫黄の分配比

(3)式で示されるように、 L_S は温度、スラグ組成および反応系の酸素ポテンシャルなどにより決定される複雑な関数であるので、スラグ組成のみの関数として解析することはできない。そこで本研究では、 C_S の定義式(11)において f_S および f_O の変化を無視して $(\% S) \cdot [\% O] / [\% S]$ とスラグ組成との間の関係式を求めた。ついで、その関係式を変形し L_S の実験式として(19)式を得た。

$$\log L_S = 2.25 (N_{CaO} + 1.9 N_{FeO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - \log [\% O] - 2.02 \quad (19)$$

上式による $\log L_S$ の計算値と実測値の比較を図-8に示す。 $R = 0.96$, $\sigma = 0.059$ であり、両者は比較的良く一致する。

3.3 酸素の分配平衡

スラゲーマタル間の酸素の分配平衡は他の成分、とくに硫黄の分配平衡に大きな影響を及ぼすので、本研究では次の反応に基づき検討した。



$$\log K_{20} = \log a_O / a_{Fe_tO} = -6150/T + 2.604^8) \quad (21)$$

まず $[\% O]$ と N_{FeO} の関係を図-9に示す。 $[\% O]$ は N_{FeO} の増加とともに上昇するが、両者の間に直線関係は成立しない。

(21)式を変形すると次の各式が得られる。

$$\log [\% O] = \log \gamma_{FeO} - \log f_O + \log N_{FeO} - 6150/T + 2.604 \quad (22)$$

$$\log \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}} = \log [\% \text{O}] + \log f_{\text{O}} - \log N_{\text{Fe}_2\text{O}} + 6150/T - 2.604 \quad (22')$$

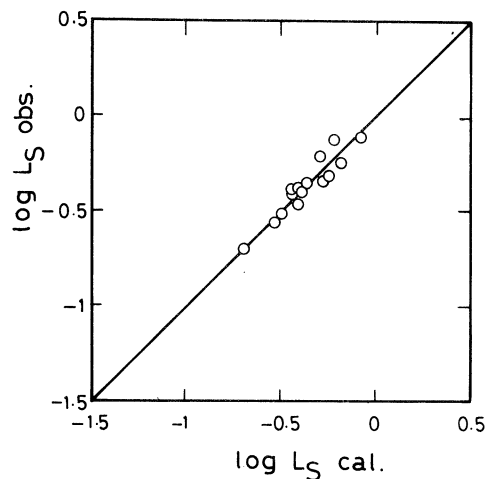


図-8 $\log C_S$ の測定値と(19)式による計算値との比較

(22)式より, $\log [\% \text{O}]$ は $\log N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ 項を含むスラグ組成および温度の関数として表わすことができる。本研究のデータについて偏回帰法により $\log [\% \text{O}]$ と $\log N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ および Δ との関係求めた結果(23)式を得た。

$$\log [\% \text{O}] = 0.736 \log N_{\text{Fe}_2\text{O}} + 1.82 \Delta - 1.54 \quad (23)$$

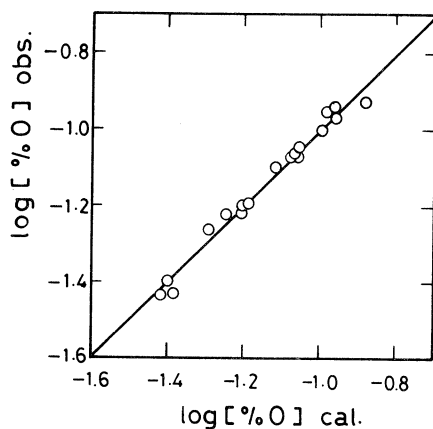


図-10 $\log [\% \text{O}]$ の測定値と(23)式による計算値との比較

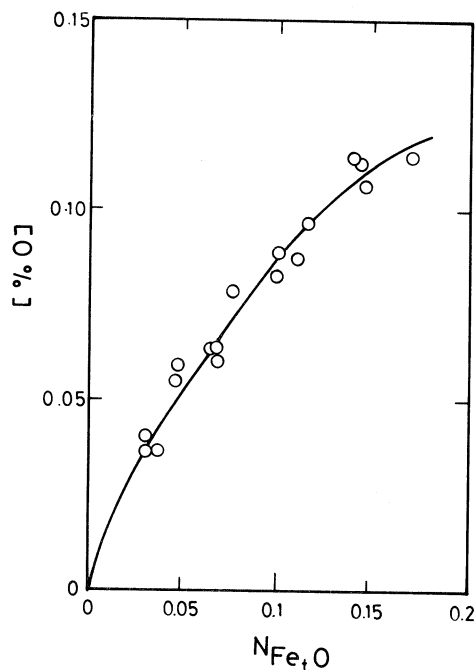


図-9 $[\% \text{O}]$ と $N_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の関係

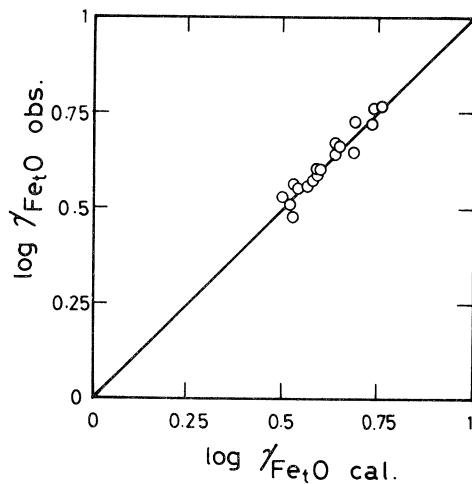


図-11 $\log \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の測定値と(24)式による計算値との比較

上式により求めた $\log [\% \text{O}]$ 値と実測値との比較を図-10に示す。 $R = 0.98$, $\sigma = 0.035$ であり、良く適合する。

次に(22)式により $\log \gamma_{\text{FeO}}$ の値を求め、その値とスラグ組成の関係を検討し、(24)式を得た。

$$\log \gamma_{\text{FeO}} = -0.28 \log N_{\text{FeO}} + 1.86 \Delta - 0.93 \quad (24)$$

上式にしたがって算出した $\log \gamma_{\text{FeO}}$ 値と(22)式から求めた測定値の比較を図-11に示すが、両者は比較的良く一致する ($R = 0.95$, $\sigma = 0.027$)。なお、(23)および(24)式ではスラグ組成として Δ を用いたが、ライム当量を用いた実験式はそれらの式に(17)式を代入することより容易に導くことができる。

3.4 従来の研究結果との比較

前述のように製鋼過程における硫黄および酸素の分配平衡については、古くより数多くの研究がなされてきているが、ここでは本研究とスラグ系が近似し、かつ分析データが提示されている研究報告のみを比較検討の対象とした。それらの実験条件およびスラグの組成範囲を次に概述する。

沈ら¹⁾²⁾は本研究とはほぼ同一の実験条件で同一系のスラグを用いて1550, 1600, 1650℃の各温度で平衡溶解実験を行い、膨大な平衡データを報告している。しかしスラグの($\% \text{FeO}$)は10~90 wt %の広範囲にわたり、しかも大半は30 wt %以上の高濃度であった。

Fetters ら¹⁷⁾も広濃度範囲の FeO を含む $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ 系スラグ ($\text{FeO} = 0.3 \sim 97$ wt %)を用いたが、溶解実験は高周波誘導炉により行い、溶解温度は1540~1760℃、溶解時間は30minであった。そのため本研究結果との比較には約1600℃の平衡データのみを用いた。また、Görl ら¹⁸⁾は CaO , $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ または $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和の CaO-FeO-SiO_2 系スラグ ($\text{FeO} = 2.4 \sim 70$ wt %)を用い、タンマン炉により1550, 1600および1650℃にて30 min 溶解した。

まず、 $\log C_S$ とスラグ組成との関係を検討した。図-12は本研究で導いた(13)式にしたがって上記の各研究者のデータをプロットした結果である。本研究の結果と比較して沈らの $\text{FeO} < 30$ wt % またはライム当量総和 < 0.5 のスラグでは良く適合するが、 $\text{FeO} > 30$ wt % のスラグでは大幅に脱硫能の弱い方向にずれている。この原因は前報¹¹⁾で指摘したように同じスラグ系でも組成が大幅に相違すると各成分のライム当量係数が変化するためと考えられた。そこで試みに沈らのデータを本研究と同様の方法で解析した結果、1600℃では次の回帰直線式が導かれた。

$$\log C_S = 1.36 (N_{\text{CaO}} + 1.5 N_{\text{FeO}} + 0.1 N_{\text{MgO}} - N_{\text{SiO}_2}) - 2.67 \quad (25)$$

上式を本研究の(13)式と比較すると、 MgO および SiO_2 のライム当量係数は一致するが、 FeO のそれは1.9から1.5に減少している。沈らのデータは前述のように大半が $\text{FeO} > 30$ wt % であることから、 FeO 濃度が高くなるとそのライム当量係数は小さくなるものと考えられる。

図-12において、Fetters らのデータはライム当量の総和が小さい範囲では本研究の結果と近

似するが、その総和が大きくなると沈らのデータと同様にずれが大きくなる。一方 Görl らのデータはライム当量の総和が小さい場合でも大幅に下方にずれ、その原因として溶解時間が短いことやスラグが CaO, 2 CaO · SiO₂, 3 CaO · SiO₂ 飽和で MgO を含まないことがあげられる。

次に、各研究者の $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ の測定値と(23式)による計算値との比較を図-13に示す。ただし、沈ら¹⁾および Fetter¹⁷⁾の $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ は Fe₂O < 40 wt % のスラグについての測定値のみをプロットした。図示されるように各測定値とも計算値と近似するが、Fe₂O が高濃度になるといく分低下の傾向が認められる。

以上の検討により、本研究で導き出した溶鉄と CaO-MgO-Fe₂O-SiO₂ 系スラグ間の硫黄および酸素の分配平衡の各実験式は Fe₂O < 30 wt % のスラグに対してかなり高い精度で適用できることが明らかにされた。さらに高濃度の Fe₂O を含む場合は成分酸化物、とくに Fe₂O の作用係数を修正する必要がある。

4. 結 言

20 wt % 以下の Fe₂O を含む MgO 飽和 CaO-MgO-Fe₂O-SiO₂ 系スラグと溶鉄間の諸成分の分配平衡を1600℃にて測定し、以下の結果を得た。

- (1) MgO の飽和溶解度は従来の測定結果と良く一致した。
- (2) 本研究の分配平衡データを硫黄および酸素の溶鉄中への溶解反応の平衡定数および活量の公表データと組合せることにより Sulphide capacity を評価し、スラグ成分のモル分率および理論的光学塩基度の関数として次の各実験式を導いた。

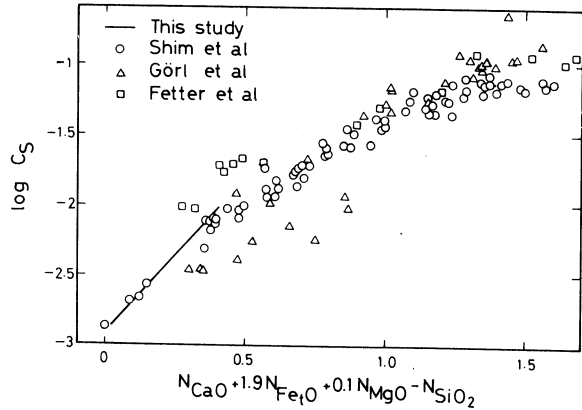


図-12 本研究のlog C_S値と他の研究者の測定値との比較

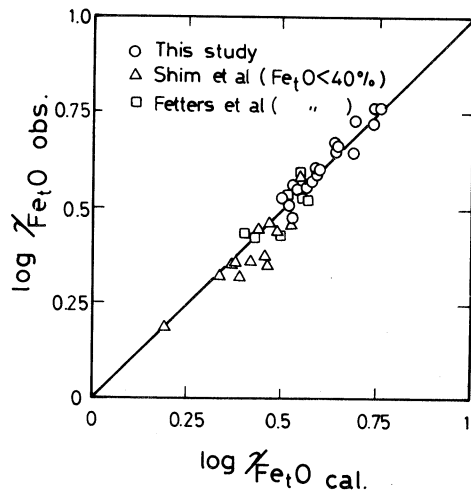


図-13 本研究のlog $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}$ 値と他の研究者の測定値との比較

$$\log C_S = 2.28 (N_{CaO} + 1.9 N_{FeO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - 2.91$$

$$\log C_S = 1.06 \log N_{FeO} + 11.29 \Lambda - 8.71$$

$$\log C_S = 0.816 \log N_{FeO} + 2.37 (N_{CaO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - 1.626$$

(3) 硫黄の分配比についてはスラグのモル組成および酸素ポテンシャルの関数として次式を導いた。

$$\log L_S = 2.25 (N_{CaO} + 1.9 N_{FeO} + 0.1 N_{MgO} - N_{SiO_2}) - \log [\% O] - 2.02$$

(4) 酸素の分配平衡および FeO の活量係数については次の各式を導いた。

$$\log [\% O] = 0.736 \log N_{FeO} + 1.82 \Lambda - 1.54$$

$$\log \gamma_{FeO} = -0.28 \log N_{FeO} + 1.86 \Lambda - 0.93$$

(5) 従来の研究結果との比較, 検討により, 上記の各実験式は $FeO < 30 \text{ wt } \%$ の $CaO-MgO-FeO-SiO_2$ 系スラグに対して十分高い精度で適用できることを明らかにした。

(昭和61年 5月14日 受理)

文 献

- 1) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67, 1735 (1981).
- 2) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 68, 252 (1982).
- 3) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70, A 157 (1984).
- 4) 日本學術振興會製鋼第19委員會編: 鉄鋼化学分析全書, 第8巻, (日刊工業新聞社 1963).
- 5) Osborn, E. F. and Muan, A.: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide System, Plate 2, System $CaO-MgO-SiO_2$, (Amer. Ceram. Soc. 1960).
- 6) Floridis, T. P. and Chipman, J.: Trans. AIME, 212, 549 (1958).
- 7) Ban-ya, S. and Chipman, J.: Trans. Met. Soc. AIME., 242, 940 (1968).
- 8) 日本學術振興會製鋼第19委員會編: 製鋼反応の平衡推奨値, (日刊工業新聞社 1968).
- 9) Fischer, W. A. and Ackerman, W.: Arch. Eisenhüttenw., 36, 695 (1965).
- 10) Schenck, H.: Arch. Eisenhüttenw., 37, 545 (1966).
- 11) 曹 定, 片山 博: 鉄と鋼, 72, 1293 (1986).
- 12) Duffy, J. A. and Ingram, M. D.: J. Inorg. Nuclear Chem., 37, 1203 (1975).
- 13) Duffy, J. A. and Ingram, M. D.: J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 74, 1410 (1978).
- 14) Tsao, T. and Katayama, H. G.: Trans. ISIJ, 26, 717 (1986).
- 15) Pauling, L.: J. Am. Chem. Soc., 54, 3570 (1932).
- 16) Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, 3rd. ed., 93 (Cornell University, 1960).
- 17) Fethers, K. L. and Chipman, J.: Trans. AIME, 145, 95 (1941).
- 18) Görl, E., Oeters, F. and Scheel, R.: Arch. Eisenhüttenw., 37, 441 (1966).